

燃料極支持固体酸化物形燃料電池の燃料極微細構造と分極特性に関する研究
 Research on Anode Microstructures and Polarization Characteristics of Anode Supported Solid Oxide Fuel Cell

学 ○ 山口 悠 (東大) 正 鹿園 直毅 (東大)

Yu YAMAGUCHI, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, JAPAN
 Naoki SHIKAZONO, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, JAPAN

Anode supported tubular solid oxide fuel cell is fabricated by extrusion and dip coating process. By changing the size and amount of the pore former, the effects of anode micro structure, i.e., porosity and pore diameter etc., were evaluated through voltage and AC impedance measurements. Addition of pore former improved the cell performance for large fuel utilization case due to the reduction of concentration overpotential. On the other hand, increase of porosity and pore diameter lead to deterioration of cell performance for low fuel utilization case. This is attributed to the poor connection of electric and ionic paths and decrease of three phase boundary. For tubular anode supported SOFCs, electric resistance in the axial direction should be considered.

Key words: Solid Oxide Fuel Cell, Anode Support, Anode Microstructure, Overpotential

1. 緒言

固体酸化物形燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell, 以下 SOFC)は 600~1000°C の高温で作動し, 燃料電池の中で最も発電効率が大きく, 次世代の高効率電源として期待されている. その信頼性向上とコスト削減のため, 更なる低温化と高出力密度化が課題である. 低温における分極抵抗の増大を抑制するために, 導電性の高い電解質材料の開発とともに, 電極での過電圧低減が必要である^[1]. 燃料極では, 電極反応に必要な三相界面の増大, 電子及びイオン導電性の向上, 反応ガスの拡散促進を高度にバランスさせることが求められる. このような性能は燃料極の微細構造により大きく影響を受けることが知られており^[2], 従って, 燃料極微細構造と, 拡散特性, 活性化過電圧, 電子・イオン導電性等の電極性能の関係を定量的に明らかにする必要がある.

そこで本研究では, 円筒型燃料極支持 SOFC を作製し, 燃料極微細構造が濃度過電圧, 活性化過電圧及びオーム過電圧に及ぼす影響を実験的に評価することを目的とする.

2. 実験セルの作製と実験方法

実験は図 1 に示した燃料極支持円筒型 SOFC を用いて行った. セルの直径は 2 mm, 空気極長さは 15 mm, 有効電極面積は約 1 cm² である. 燃料極, 電解質, 空気極材料にはそれぞれ NiO-8YSZ(60/40vol%), 8YSZ, LSM (AGC セイミケミカル) を用いた. また, 燃料極の空隙構造を制御するために造孔剤として, 粒子径 1.5 μm および粒子径 3.0 μm の架橋アクリル粒子 (綜研化学 MX-150, MX-300) を用いた. 燃料極支持体は, 表 1 に示すような割合で NiO-8YSZ 粒子と造孔剤を混合し, 押し出し成形した後, 1100°C で 3 時間仮焼した. 電解質と空気極はディップコート法により成膜した. 電解質は 1450°C で 3 時間焼成した. 空気極は電解質上に LSM-YSZ(50/50wt%) をディップコートし 1250°C

Table 1 Anode properties

Cell number	1	2	3	4	5
Diameter of pore-former (μm)	-	1.5		3.0	
Additive amount of pore former (wt.%)	-	9	17	9	17
Porosity after sintering & reduction (%)	24.5	32.1	41.8	38.9	47.3
Median pore diameter (μm)	0.37	0.77	0.88	0.99	1.27

で 3 時間焼成後, その上にさらに LSM をディップコートし 1100°C で 3 時間焼結させた. 集電には銀線と銀ペーストを用いた. 発電実験は 750°C で行い, 還元は発電実験直前に 750°C で行った. 表 1 に, 還元後の燃料極空隙率と平均細孔径を示す. 燃料には窒素で希釈した水素を, 酸化剤には空気を用いた. 水素流量は, 室温で 2 ccm, 5 ccm, 20 ccm の三通りとし, 窒素流量との合計を 30 ccm と設定した. 電子負荷装置と交流インピーダンスメータを用いて, 電流-電圧特性と交流インピーダンスの測定を行った.

3. 実験結果

3.1 電流・電圧特性

図 2 に, 電流-電圧特性を示す. 水素流量が 2 ccm の場合に, 造孔剤を添加した cell2~5 において, 限界電流と最大出力が増加している. これは, 造孔剤の添加により燃料極の空隙が増して反応ガスの拡散が促進されたことにより, 燃料枯れが起りにくくなったためだと考えられる. 一方, 水素流量が 5 ccm と 20 ccm の場合には, 造孔剤が 17 wt.% 添加された cell3 と cell5 で出力が大きく低下している. 特に, 水素流量が 5 ccm の場合に, 最大電流は増加しているが出力は低下している. さらに, 水素流量が 20 ccm の場合は, 造孔剤直径が 3.0 μm の cell4 の出力も低下している. これらの条件では, 水素流量が 2 ccm の場合と比べて水素濃度が高いため, 濃度過電圧の低減効果よりも, 造孔剤添加による活性化過電圧またはオーム過電圧増大の影響の方が大きいことが考えられる. なお, 1.5 μm の造孔剤を 9wt.% 添加した cell2 は, 今回の全ての実験条件において, 造孔剤が無い燃料極よりも高い出力を示した

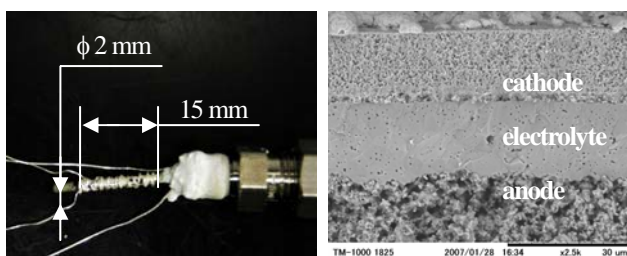


Fig.1 Schematic of fabricated anode supported SOFC

3.2 交流インピーダンス測定

分極に寄与している要因をさらに詳しく調べるために、20 kHz~0.1 Hz の周波数範囲で交流インピーダンス測定を行った。図3に、得られたコイルコイルプロットの例と等価回路を示す。高周波数円弧が燃料極と空気極における電荷移動過程によるインピーダンスを、低周波数円弧が燃料極側のガス拡散に起因する濃度変化によるインピーダンスを表していると考えられる^[3]。抵抗とCPE (Constant Phase Element)で表される等価回路を仮定し、高周波数成分の抵抗 R_1 と低周波数成分の抵抗 R_2 、及びオーム抵抗 R_0 をフィッティングにより求めた。図4に、水素流量2 ccm, 電流0.1 Aにおいて、交流成分を10%印加した場合の結果を示す。造孔剤を添加した cell2~5 において R_2 が減少している。このことから燃料極のガス拡散性能が向上したことがわかる。一方、 R_1 , R_0 は造孔剤の添加とともに増加する傾向がある。これは造孔剤の添加により空隙が増加したために、有効三相界面長さが減少したこと、粒子ネットワークの形成が妨げられたこと等が原因と考えられる。また、燃料極側の電流は円筒型燃料極の軸方向に流れるため、粒子間の結合が不十分な場合にオーム抵抗の増加を招く可能性がある。

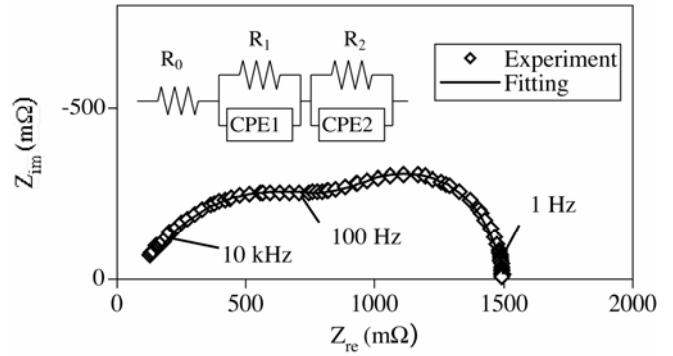


Fig. 3 Obtained impedance spectra and equivalent circuit

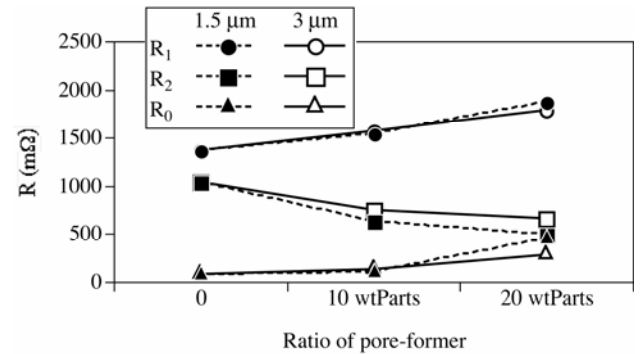


Fig. 4 R_0 , R_1 , and R_2 values for $H_2 = 2$ ccm, $N_2 = 28$ ccm at 0.1 A with 10% of AC component

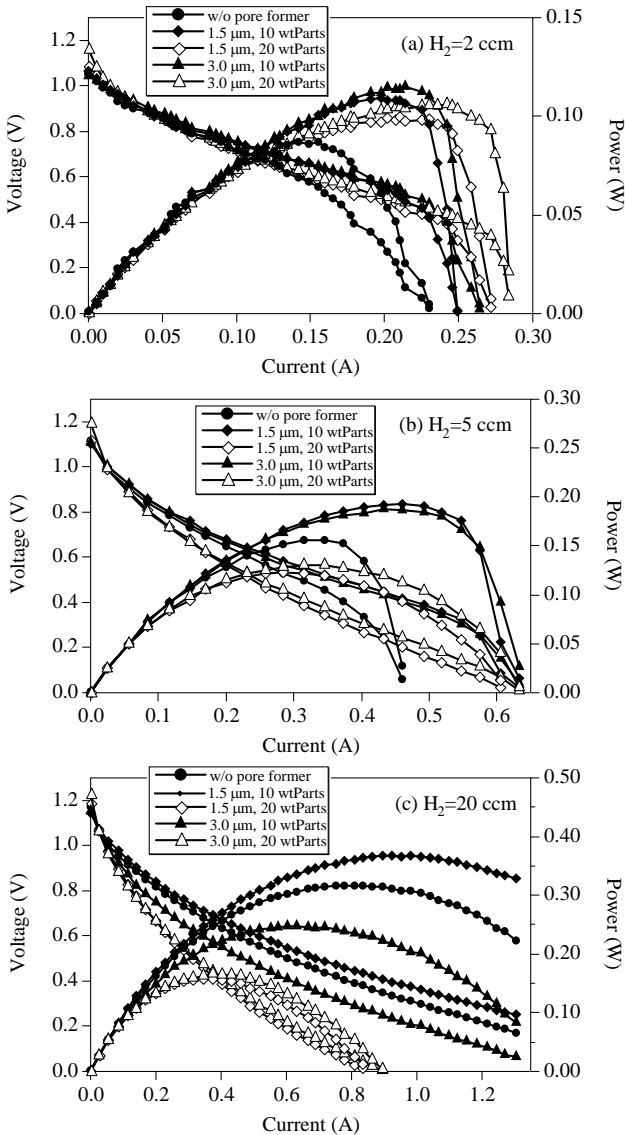


Fig. 2 Power generating characteristics. (a) $H_2 = 2$ ccm, $N_2 = 28$ ccm, (b) $H_2 = 5$ ccm, $N_2 = 25$ ccm, (c) $H_2 = 20$ ccm, $N_2 = 10$ ccm,

4. 結言

燃料極支持円筒型 SOFC を作製し、電流・電圧特性と交流インピーダンス特性を測定した結果、以下の結論を得た。

1. 造孔剤の添加に伴う空隙の増加によって、濃度過電圧は減少した。一方、三相界面長さの減少と粒子ネットワーク形成の抑制により、活性化過電圧及び燃料極オーム過電圧が増大した。
2. 燃料利用率が大きい（燃料流量が小さい）条件においては、造孔剤添加による濃度過電圧低減の効果が、活性化過電圧とオーム過電圧増大の効果を上回り、出力が向上する。
3. 燃料利用率が小さい（燃料流量が大きい）条件においては、濃度過電圧低減の効果は小さく、増孔剤の添加によって出力は低下する。
4. 粒径 $1.5 \mu\text{m}$ の造孔剤を 9wt.% 添加した cell2 は、今回の全ての実験条件において、造孔剤が無い燃料極よりも高い出力を示した。

謝辞

SOFC 材料は AGC セイメイケミカル(株)に御提供頂いた。また、燃料極の作製には(株)環境セラミックスリサーチの御協力を頂いた。ここに記して謝意を表する。

参考文献

- [1] Jai-Who Kim, et al., J. Electrochemical Soc., Vol. 146, Issue 1, 1999, pp. 69-78.
- [2] Jeffery J. Haslam, et al., J. Am. Ceram. Soc., Vol. 88, Issue 3, 2005, pp. 513-518.
- [3] Wagner, N., et al., Electrochimica Acta, Vol. 43, No. 24, 1998, pp. 3785-3793.